

Dibenzothiophene (DBT) およびBenzothiophene (BT) の
OH・付加反応過程におけるエネルギー計算に関する報告書

2005年11月

Advanced Algorithm & Systems

1. 目的

Dibenzothiophene (DBT) および Benzothiophene (BT) からの脱硫過程において OH ラジカル ($\text{OH}\cdot$) の関わる反応について、その影響を調べる。

2. 調査方法

DBT および BT と $\text{OH}\cdot$ との反応の反応経路を予め仮定し、各反応過程におけるエネルギーを計算することにより、 $\text{OH}\cdot$ の関与する反応経路の妥当性について検討した。

使用した計算ソフト： 半経験的分子軌道計算プログラム winMOPAC (富士通)

指定したキーワード： EF、PM3、UHF

3. 調査結果

3-1. Benzothiophene (BT) の反応

$\text{OH}\cdot$ の関与する反応は以下の2つの場合に分けられる。

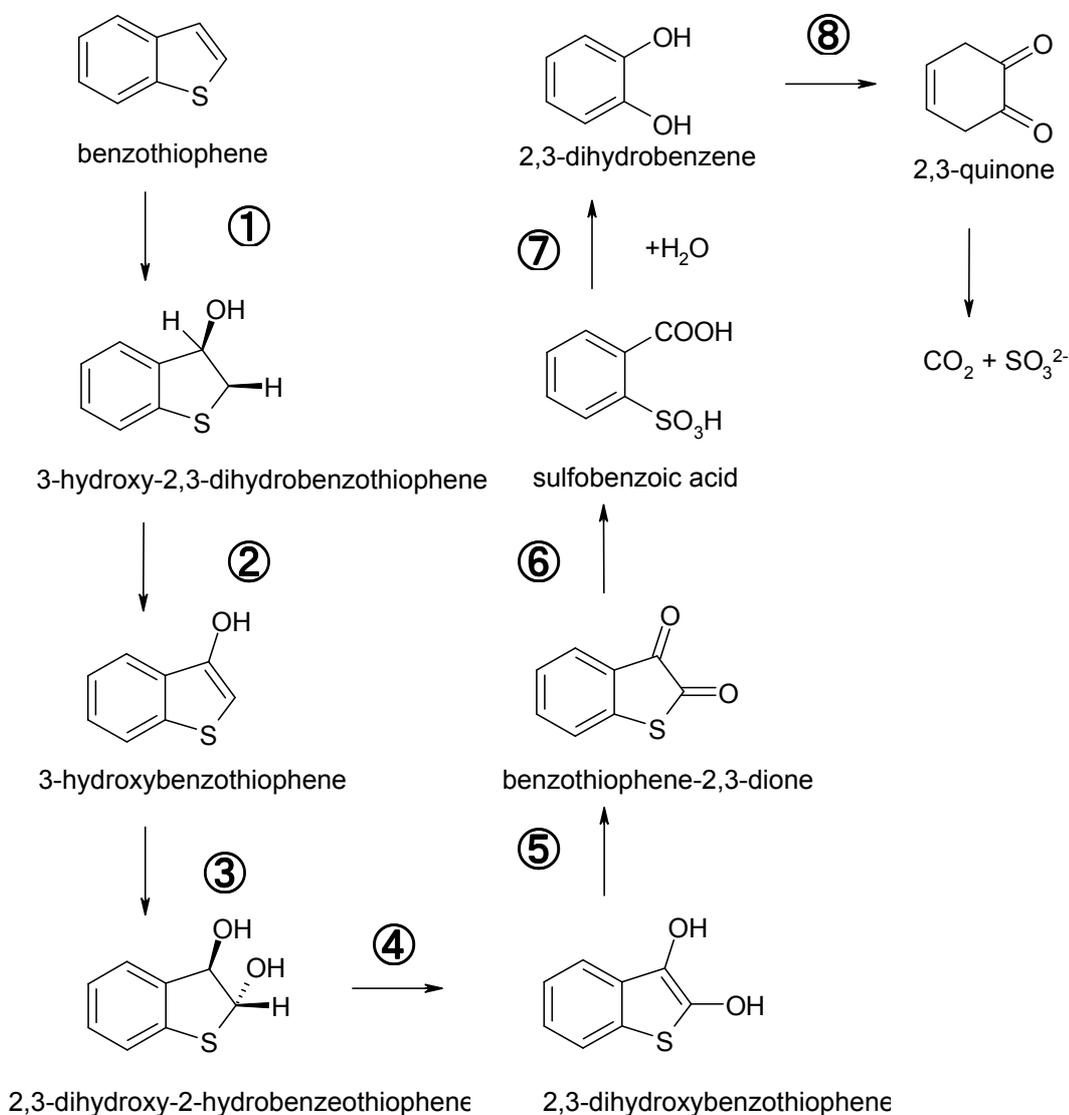
CASE-I. $\text{OH}\cdot$ が BT の5員環に攻撃する反応

CASE-II. $\text{OH}\cdot$ が BT の6員環に攻撃する反応

以下に、上記2通りの反応について、仮定した反応経路と各反応段階における全エネルギーの値を記す。

CASE-1. OH・がBTの5員環に攻撃する反応

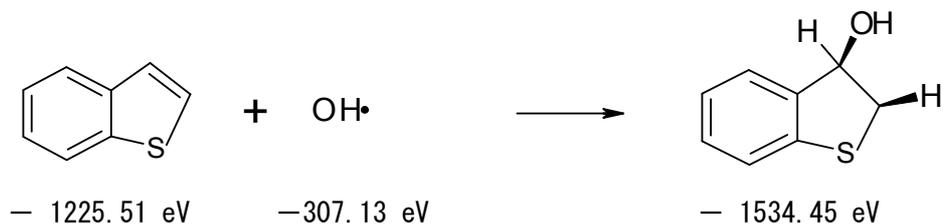
<図1> 仮定した反応経路



上記反応過程における反応生成物の全エネルギーEを、分子軌道計算ソフト MOPAC を用いて計算した結果を以下に記す。

また、反応前後の全エネルギーの変化量 ΔE を算出し、その反応が実際に起こるかを検討した。

[反応 ①]



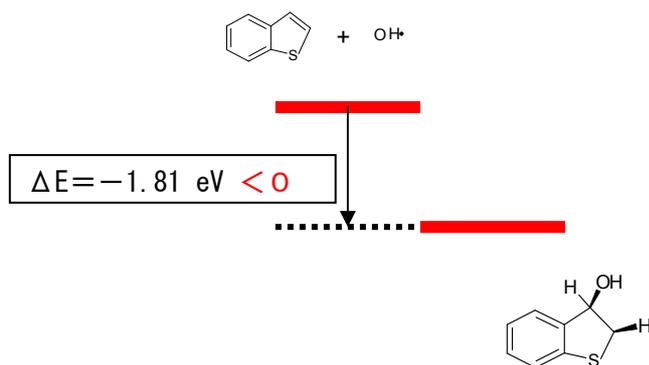
例えば、上の反応①における反応前後のエネルギー変化量 ΔE は

$$\Delta E = \frac{\text{右辺}}{-1534.45} - \left(\frac{\text{左辺}}{-1225.51 - 307.13} \right)$$

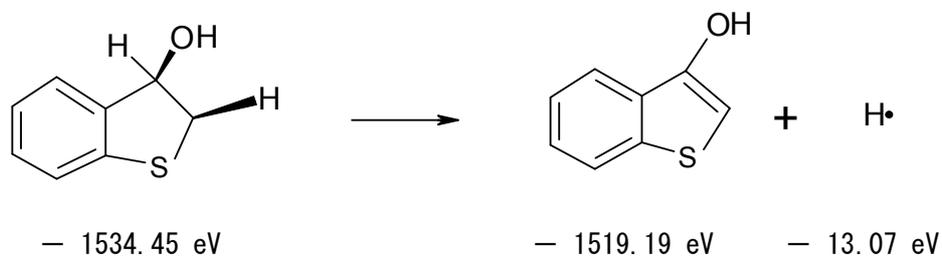
$$= -1.81 \text{ eV } (< 0)$$

\longrightarrow この反応は起こり得る

と算出されるので、この反応は、実際に起こり得ると考えられる。



[反応 ②]



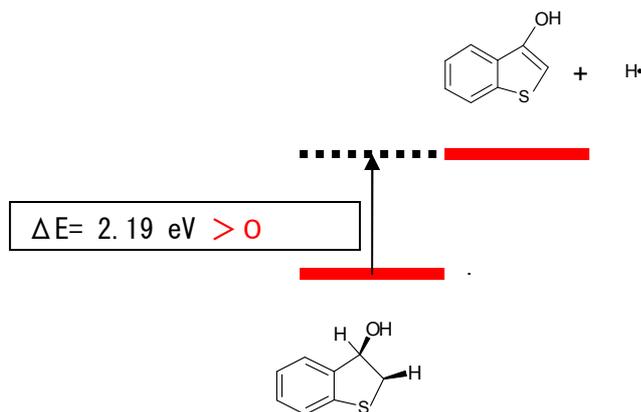
次に、上の反応②について、反応前後のエネルギー変化量 ΔE を求めてみると、

$$\Delta E = (- 1519.19 - 13.07) - (- 1534.45)$$

$$= 2.19 \text{ eV } (> 0)$$

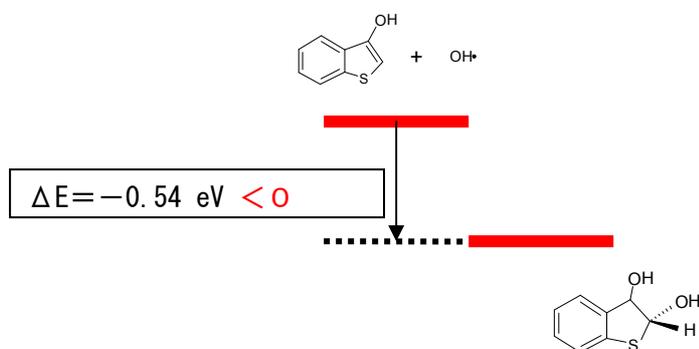
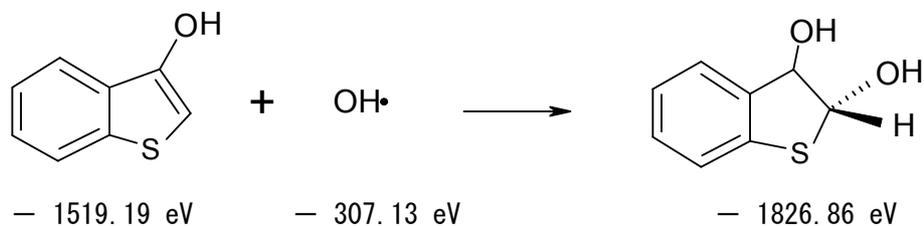
→ この反応は起こらない

となり、反応前よりも反応後のエネルギーのほうが高いので、この反応②は、実際には起こらないものと思われる。



以下同様に、上記の仮定した反応経路にしたがって、各反応が実際に起こり得るものかどうかを検討していくことにする。

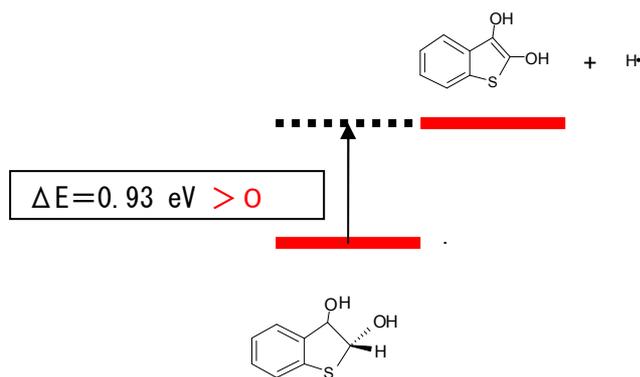
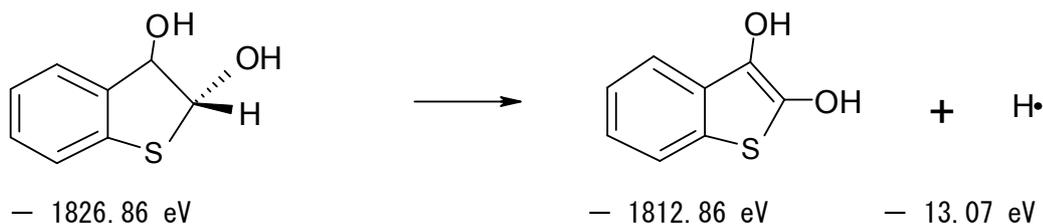
[反応 ③]



$$\begin{aligned}\Delta E &= (-1826.86) - (-1519.19 - 307.13) \\ &= -0.54 \text{ eV} \quad (< 0)\end{aligned}$$

→ この反応は起こり得る

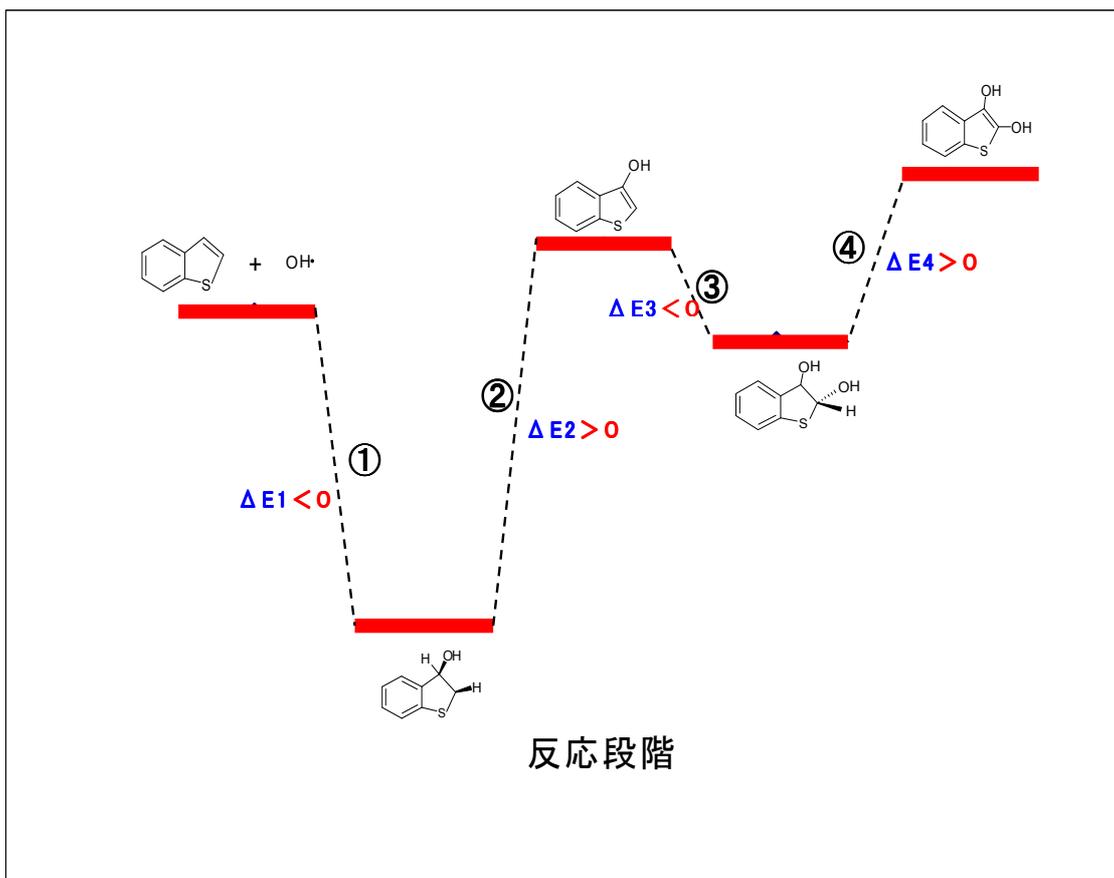
[反応 ④]



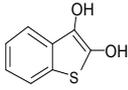
$$\begin{aligned}\Delta E &= (-1812.86 - 13.07) - (-1826.86) \\ &= 0.93 \text{ eV} \quad (> 0)\end{aligned}$$

→ この反応は起こらない

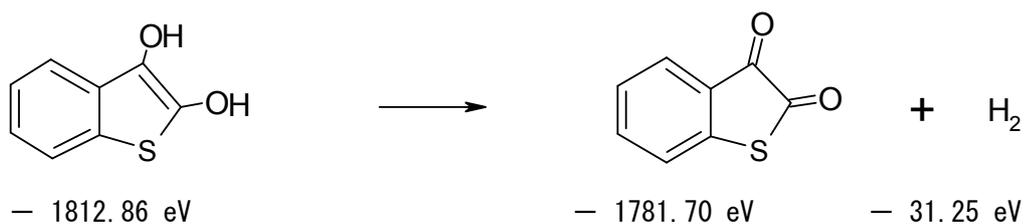
ここまでの反応(反応①～④)に対し、反応前後のエネルギー変化を図示すると、以下の<図2>のようになる。

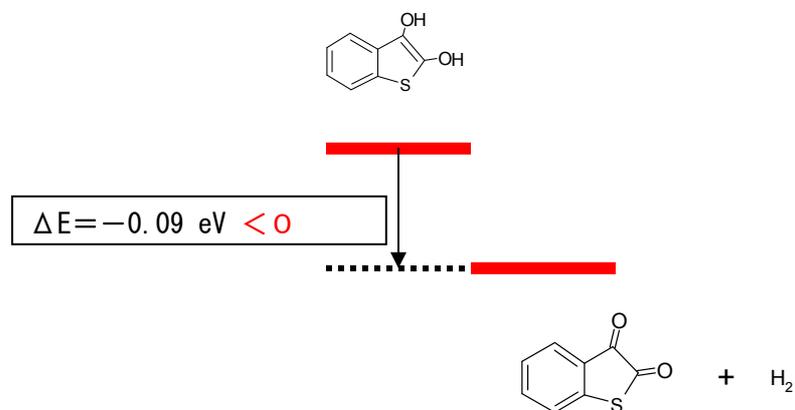


<図 2> 反応前後のエネルギー変化 (CASE - I の反応①~④)

上の<図 2>からも明らかなように、仮定した反応②と④が実際に起こる可能性は、極めて小さいものと考えられる。このように、反応④の後に生成されると予測された  が仮定した反応経路に従って生成される確率は極めて低いが、何らかの反応過程を経た後生成されたものと仮定して、残りの反応についても同様に調べていくことにする。

[反応 ⑤]



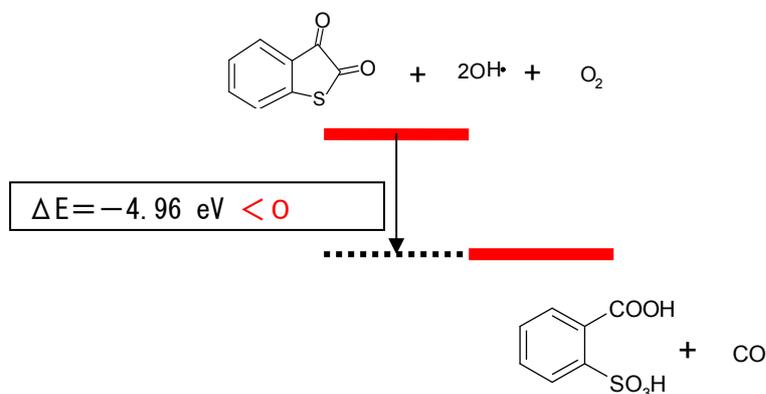
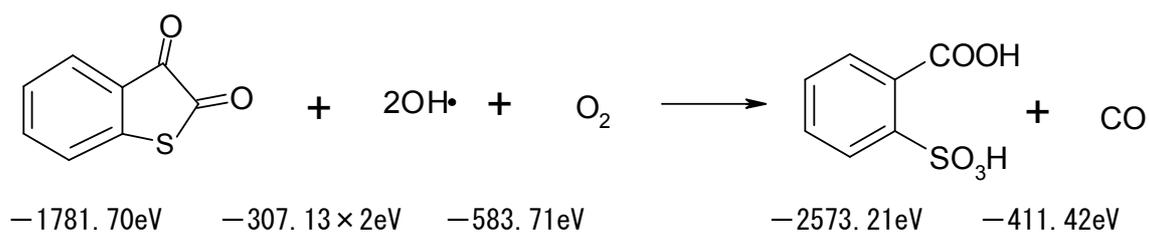


$$\Delta E = (- 1781.70 - 31.25) - (-1812.86)$$

$$= - 0.09 \text{ eV } (< 0)$$

→ この反応は起こり得る

[反応 ⑥]

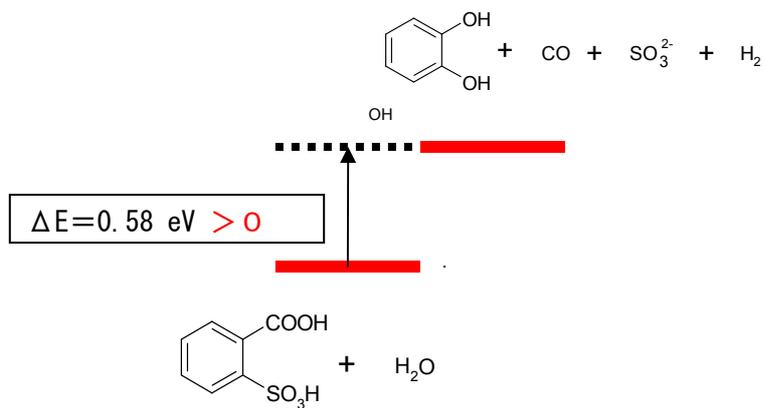
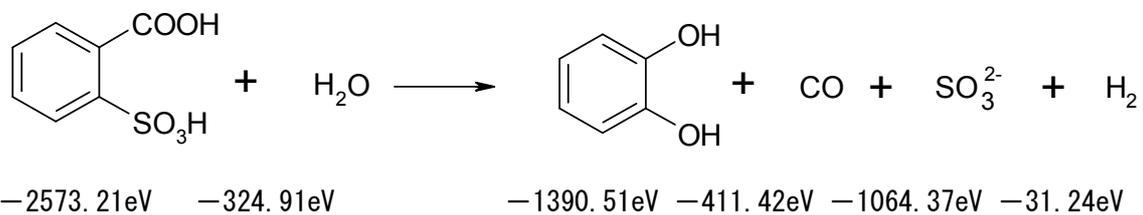


$$\Delta E = (- 2573.21 - 411.42) - (- 1781.70 - 307.13 \times 2 - 583.71)$$

$$= - 4.96 \text{ eV } (< 0)$$

→ この反応は起こり得る

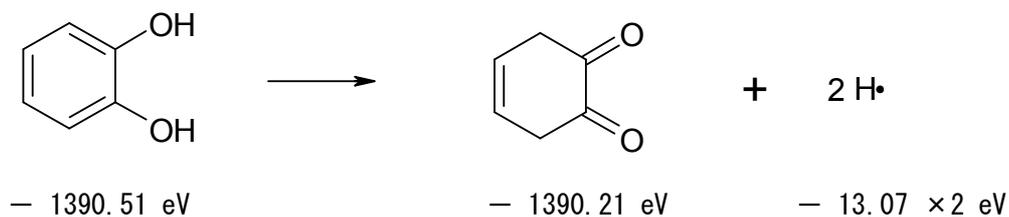
[反応 ⑦]

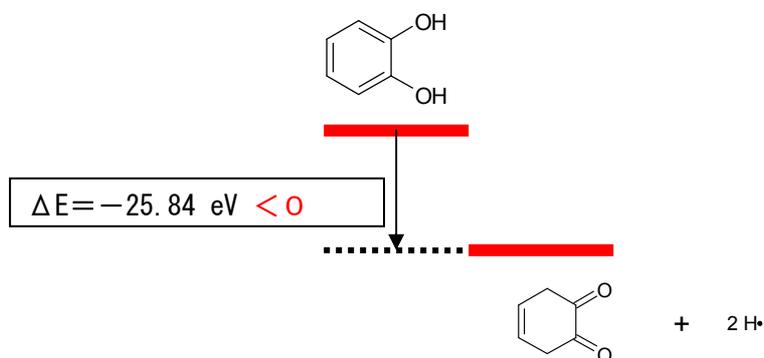


$$\begin{aligned}
 \Delta E &= (-1390.51 \quad -411.42 \quad -1064.37 \quad -31.24) - (-2573.21 \quad -324.91) \\
 &= 0.58 \text{ eV} (> 0)
 \end{aligned}$$

→ この反応は起こらない

[反応 ⑧]



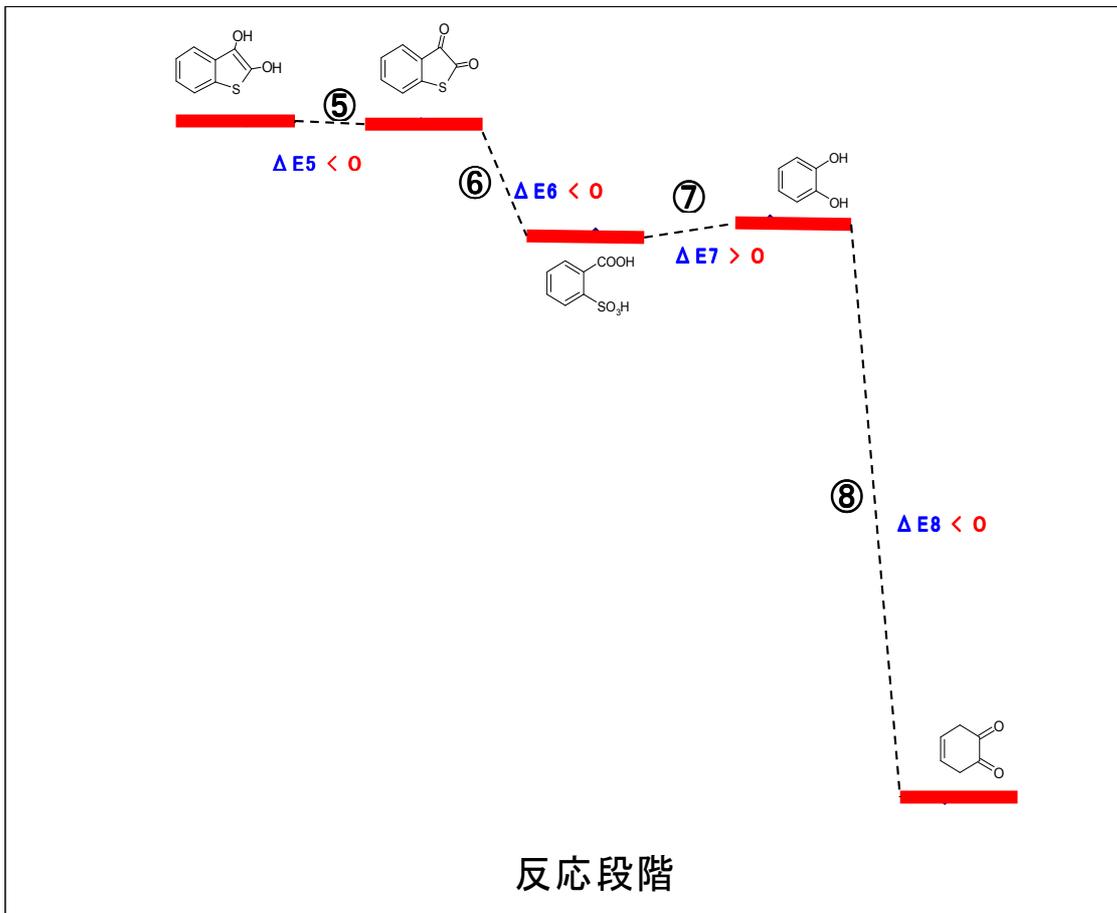


$$\Delta E = (- 1390.21 - 13.07 \times 2) - (-1390.51)$$

$$= - 25.84 \text{ eV} (< 0)$$

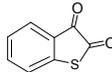
→ この反応は起こり得る

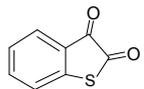
CASE-I の後半部分(反応⑤~⑧)の計算結果を、前半部分(反応①~④)と同様に図示すると、以下の<図3> のようになる。

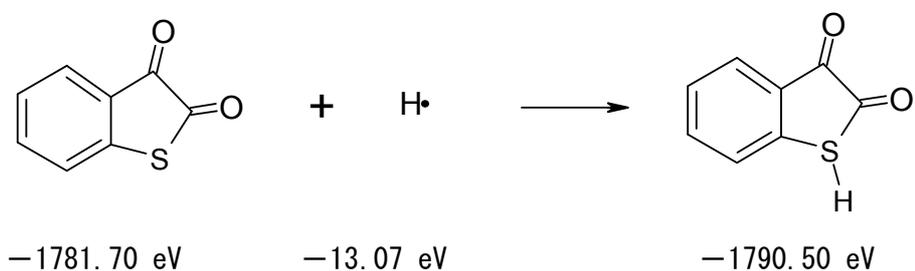


<図3> 反応前後のエネルギー変化 (CASE - I の反応⑤~⑧)

上の<図3>の結果から、反応⑤から⑧のうち、⑦以外の反応は、実際に起こり得るといえる。また、反応⑦についても、仮定した反応前後のエネルギー差は、0.58eV 程度であるので、この反応が起こらないと結論付けることは出来ないであろう。

反応⑥のように  を OH ラジカルが攻撃する反応では、反応後の生成物が  となる。S を含む5員環の結合がこのような切れ方をすると、この分子の形から容易に推測されるように、S 原子は亜硫酸 (H_2SO_3 あるいは HSO_3^- あるいは SO_3^{2-}) の形で脱離するであろうと考えられる。実際には、S 原子は亜硫酸の形では存在しないことが知られているので、⑥以降は OH ラジカルの攻撃以外の反応を考えなければならない。そこで以下では、 に H ラジカルが攻撃する反応について調べた。

CASE-1-2. H \cdot が  の5員環に攻撃する反応



$$\Delta E = (-1790.50) - (-1781.70 - 13.07)$$

$$= -4.27 \text{ eV} (< 0)$$

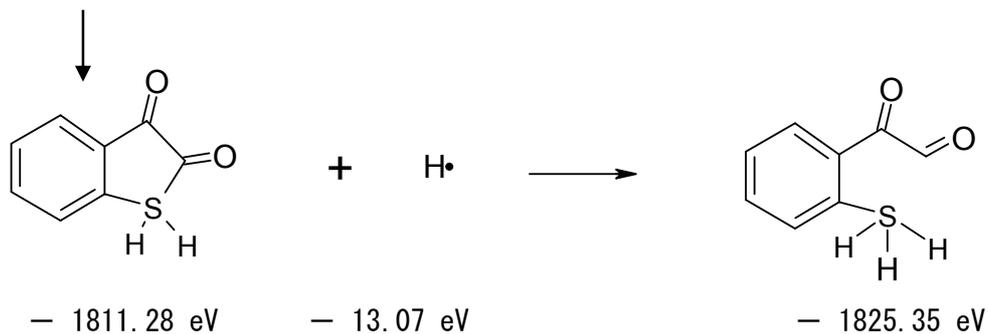


$$\Delta E = (-1811.28) - (-1790.50 - 13.07)$$

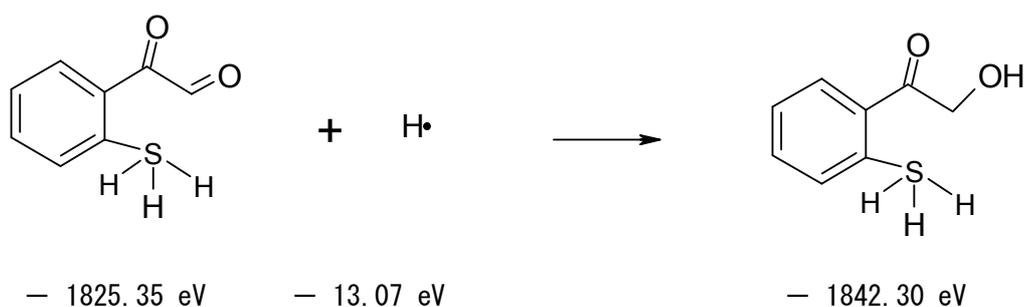
$$= -7.71 \text{ eV} (< 0)$$

(次ページへ)

(前ページより続き)



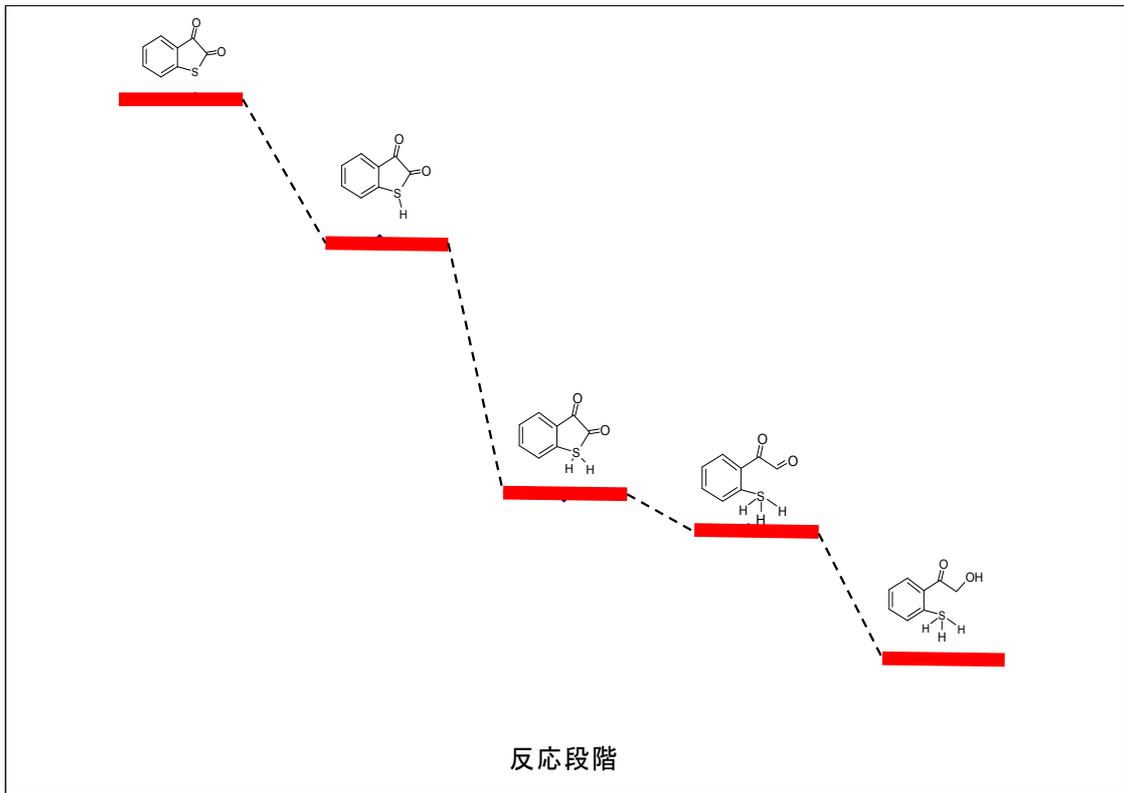
$$\Delta E = (-1825.35) - (-1811.28 - 13.07) \\ = -1.00 \text{ eV} (< 0)$$



$$\Delta E = (-1842.30) - (-1825.35 - 13.07) \\ = -3.88 \text{ eV} (< 0)$$

ここまでの段階では、単純に $\text{H}\cdot$ が S を含む5員環に付加する反応だけでは、 S 単体での脱離という現象はみられなかった。単純な $\text{H}\cdot$ ($\text{OH}\cdot$) のみの付加ではなく、適当な段階での $\text{H}\cdot$ および $\text{OH}\cdot$ 両ラジカルの攻撃、さらにはイオン反応も考慮しなければならないと思われる。

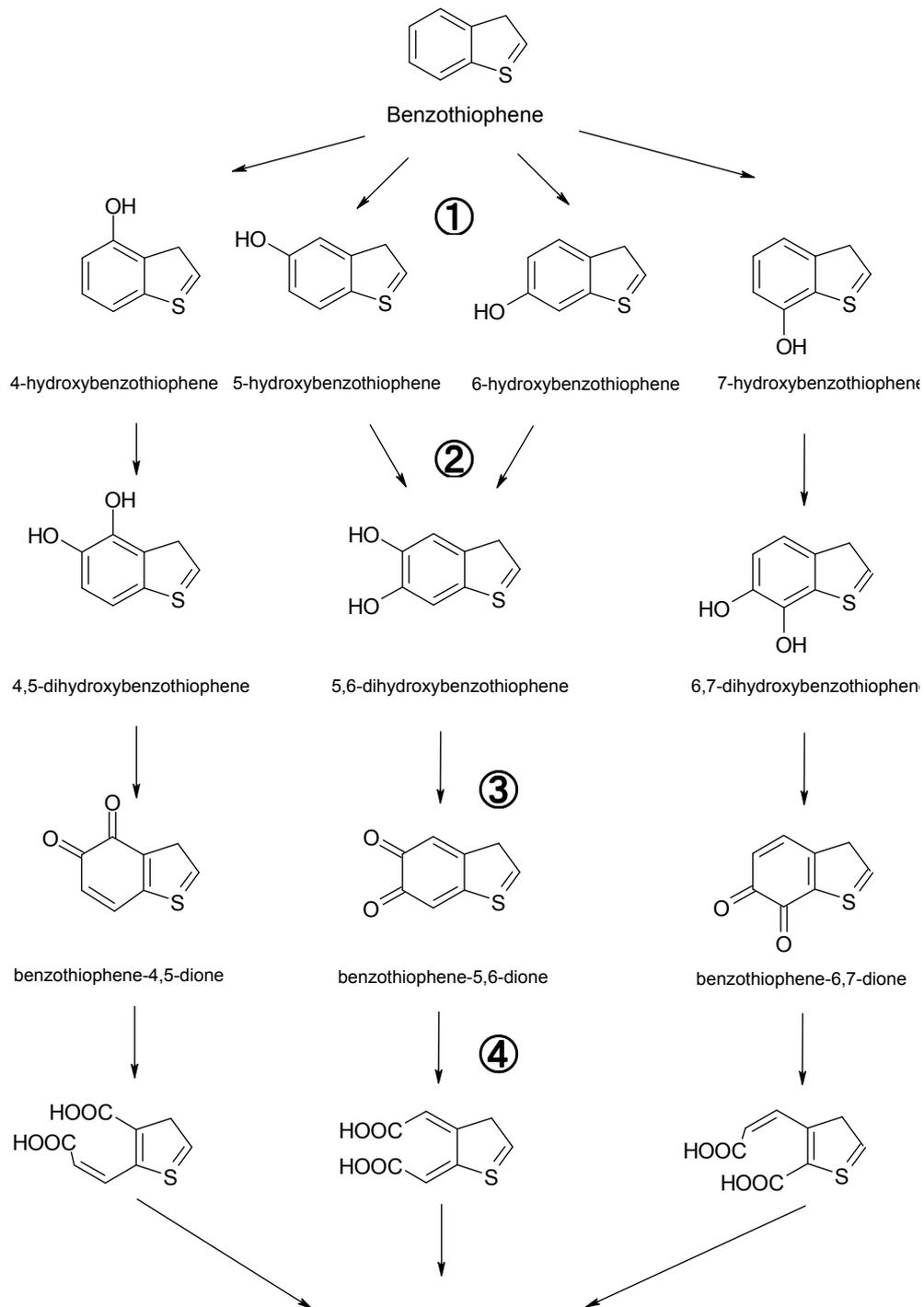
参考のため、上で調べた $\text{H}\cdot$ 付加反応によるエネルギー変化をまとめると、以下の<図4>のようになる。

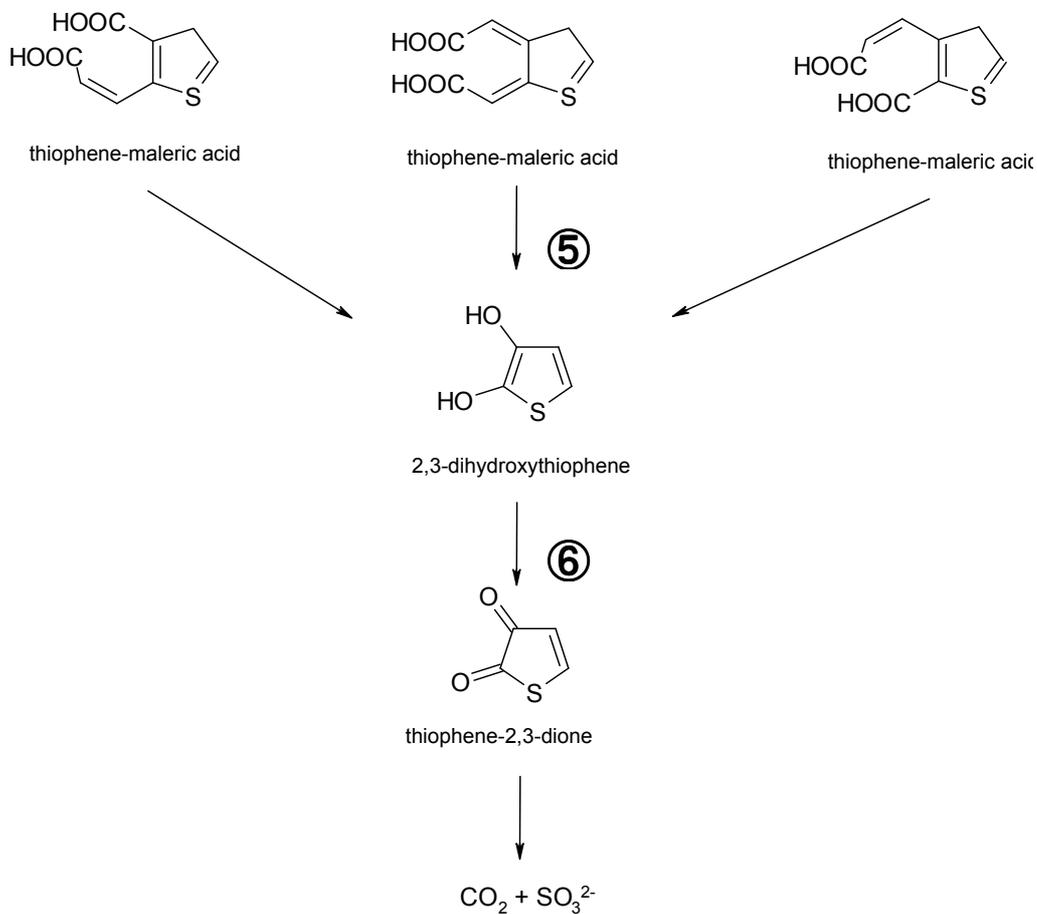


<図4> 反応前後のエネルギー変化 (H・付加反応)

CASE-11. OH・がBTの6員環に攻撃する反応

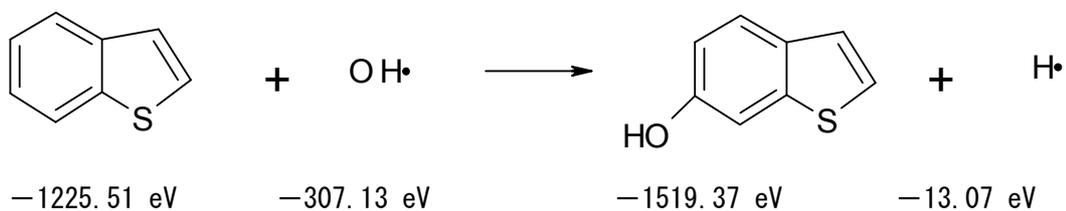
<図5> 仮定した反応経路

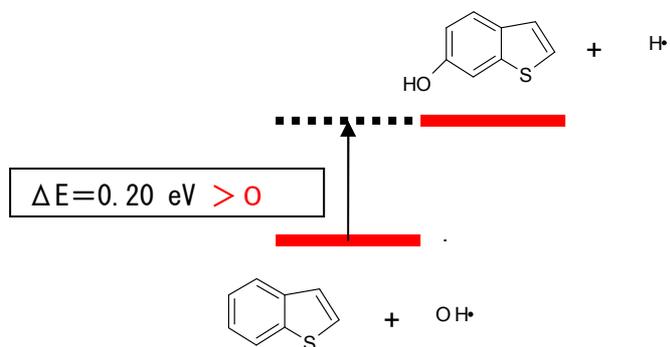




上記反応経路の各反応段階においても、CASE-I. の場合と同様のキーワードを指定し、全エネルギーの計算を行った。

[反応 ①]





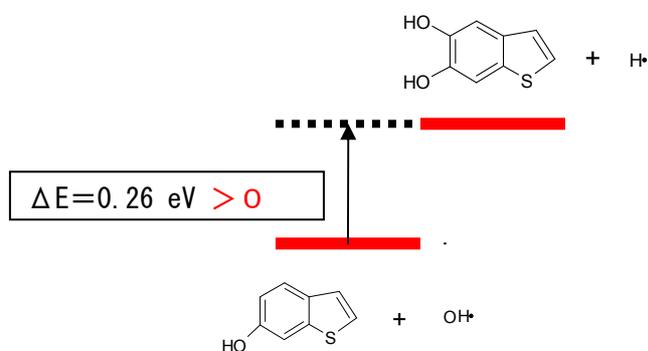
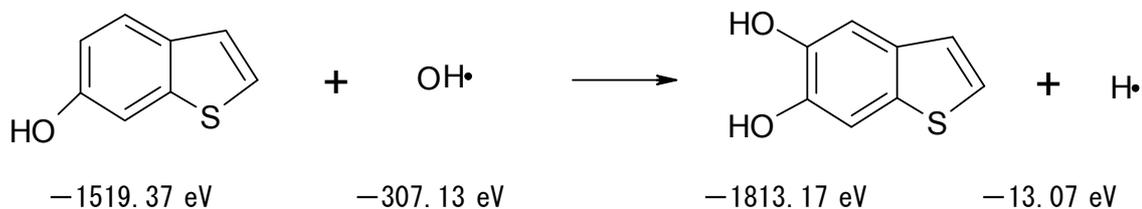
$$\Delta E = (-1519.37 - 13.07) - (-1225.51 - 307.13)$$

$$= 0.20 \text{ eV} (> 0)$$

→ この反応は起こらない

* OHラジカルが、BTの6員環のどの場所に付くかによって4通り考えられるが、以下には、反応①後の段階で最もエネルギーが低くなる場合の計算について記した。

[反応 ②]

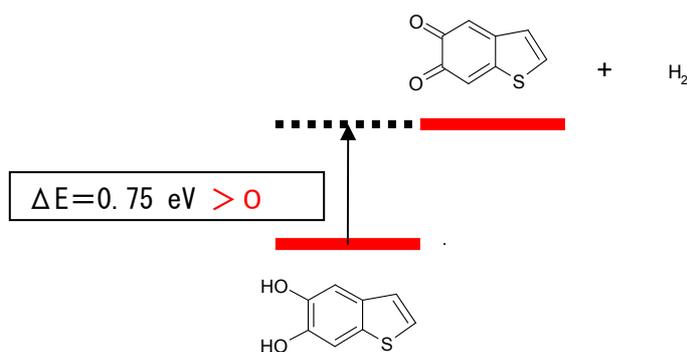
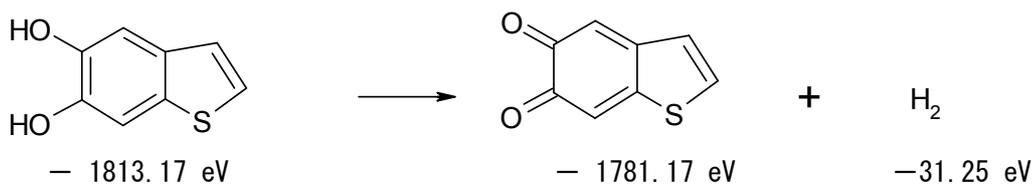


$$\Delta E = (- 1813.17 - 13.07) - (-1519.37 - 307.13)$$

$$= 0.26 \text{ eV } (> 0)$$

→ この反応は起こらない

[反応 ③]

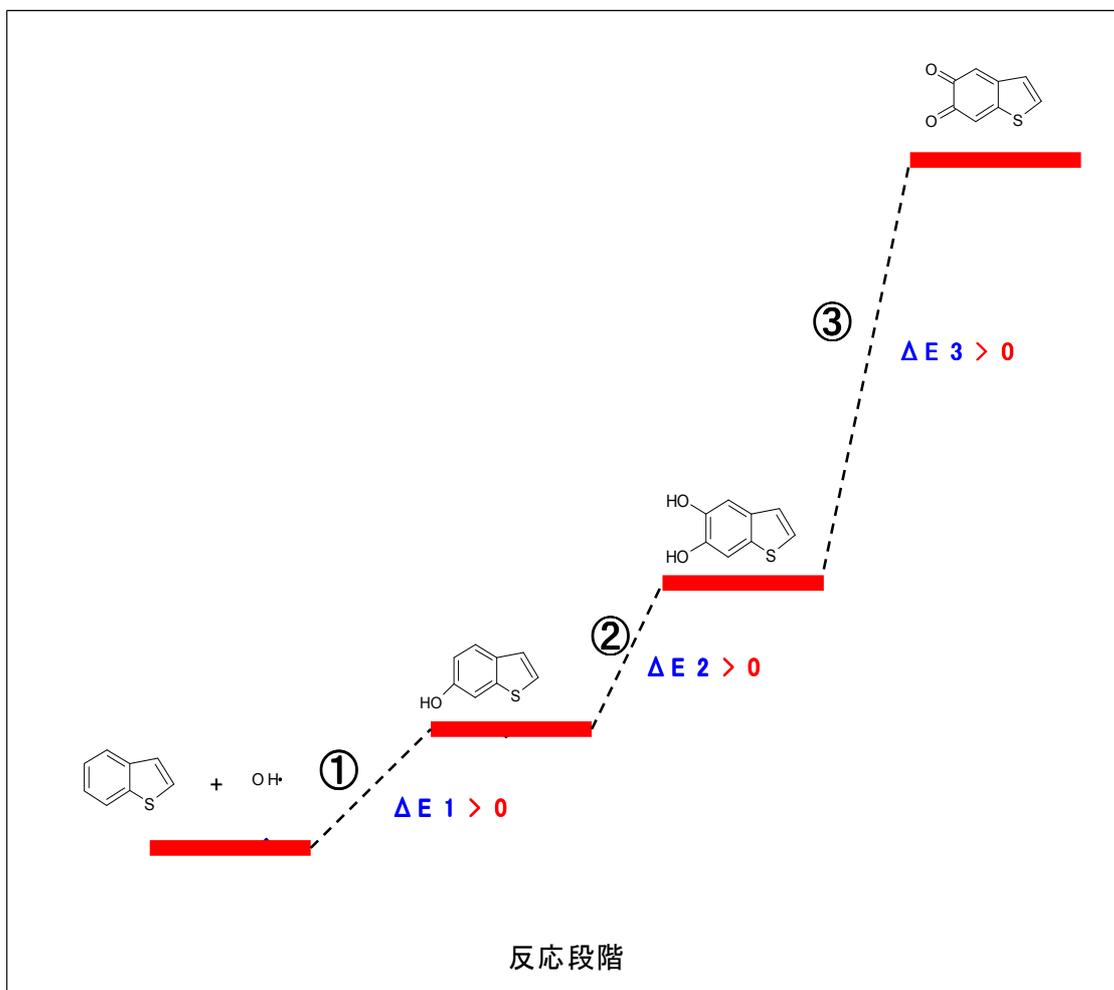


$$\Delta E = (-1781.17 - 31.25) - (- 1813.17)$$

$$= 0.75 \text{ eV } (> 0)$$

→ この反応は起こらない

ここまでの CASE-II の反応 (①~③) について、CASE-I の場合と同様に、エネルギー変化を図示すると、以下の<図6> のようになる。

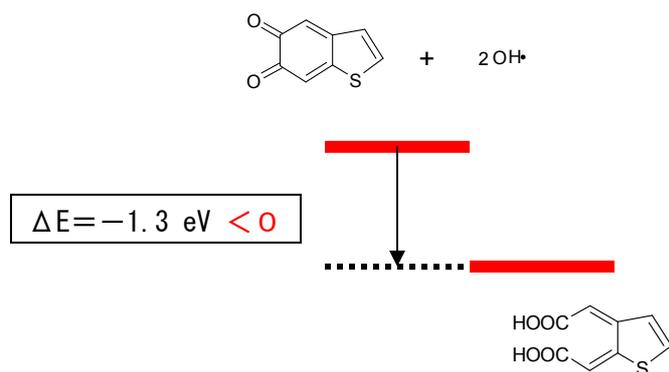
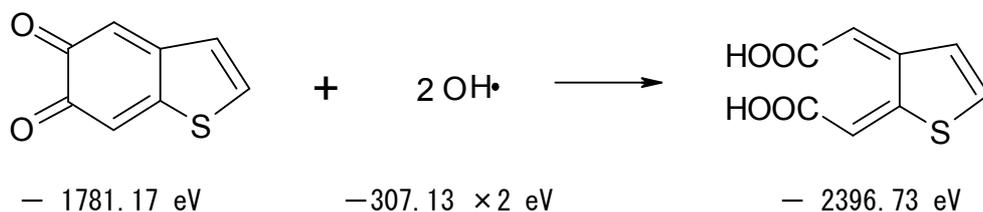


<図6> 反応前後のエネルギー変化 (CASE-11 の反応①~③)

ここまでの結果では、<図6>を見てわかるように、OHラジカルがBTの6員環を攻撃する際の反応段階においても、反応前よりも反応後のほうが、エネルギーが増加していることから、通常は起こらない反応と考えられる。

しかし、CASE-1で行ったように、反応③の後に生成されると予測された分子が、何らかの反応過程を経てBTから生成されたと仮定して、残りの反応についても同様に調べていくことにする。

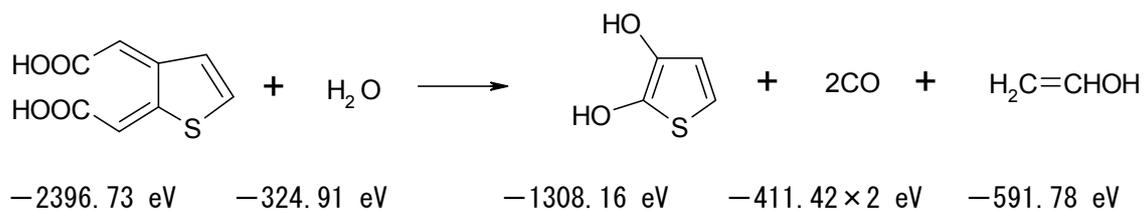
[反応 ④]

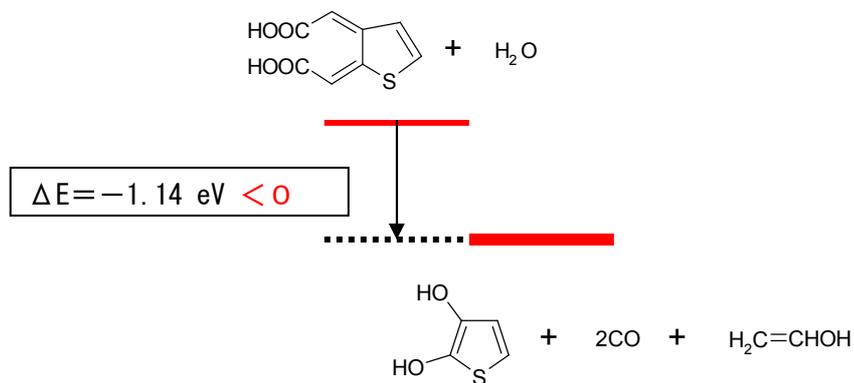


$$\begin{aligned}
 \Delta E &= (-2396.73) - (-1781.17 - 307.13 \times 2) \\
 &= -1.3 \text{ eV} \quad (< 0)
 \end{aligned}$$

→ この反応は起こり得る

[反応 ⑤]



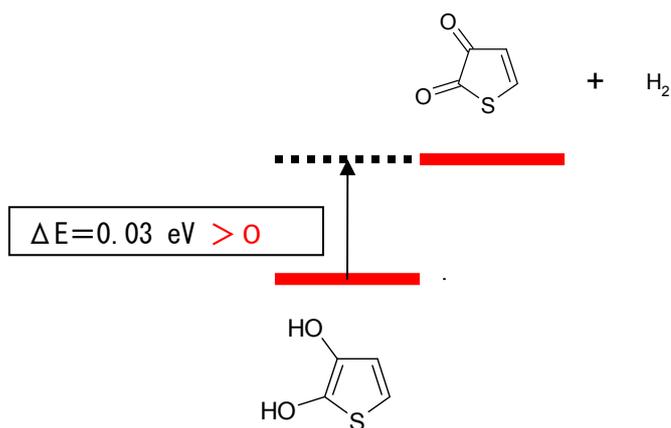
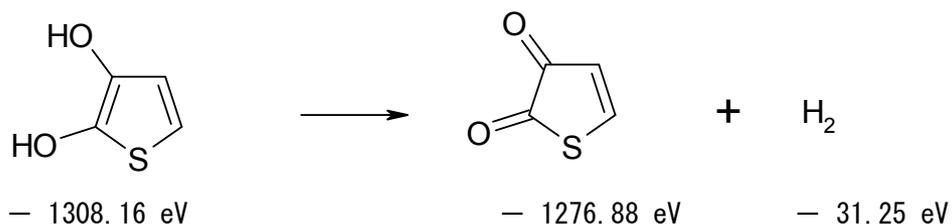


$$\Delta E = (-1308.16 - 411.42 \times 2 - 591.78) - (-2396.73 - 324.91)$$

$$= -1.14 \text{ eV} (< 0)$$

→ この反応は起こり得る

[反応 ⑥]

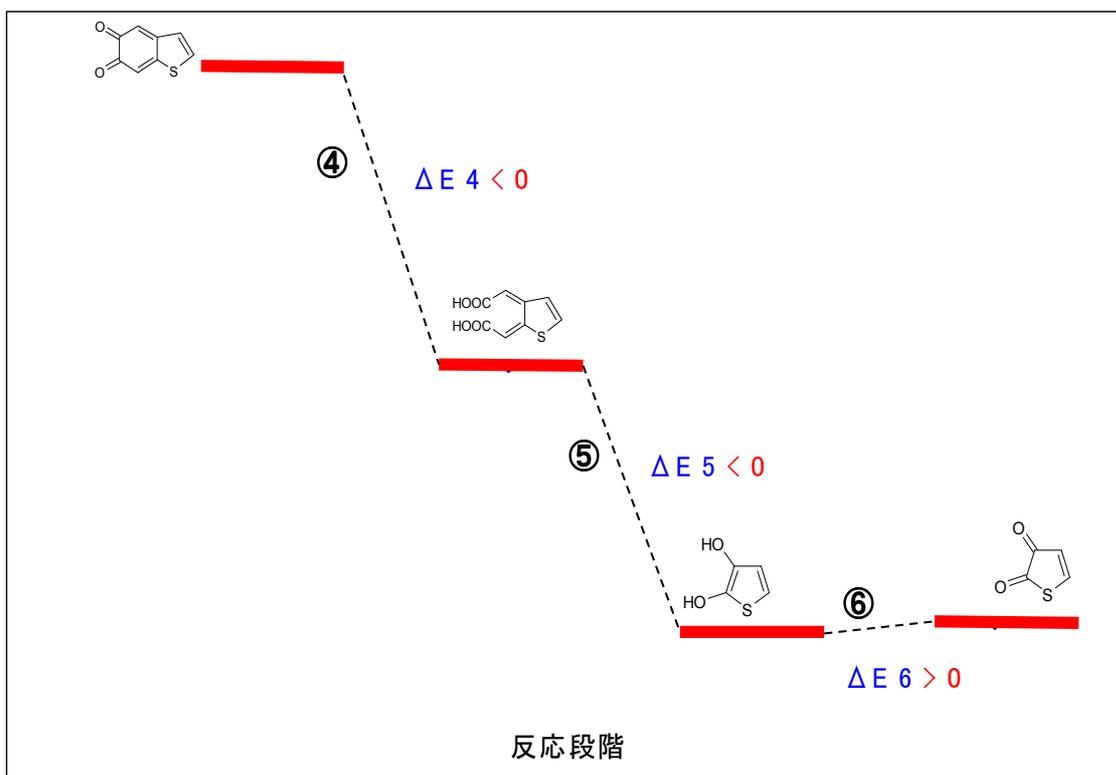


$$\Delta E = (-1276.88 - 31.25) - (-1308.16)$$

$$= 0.03 \text{ eV} (> 0)$$

→ この反応は起こらない

以上の CASE-11 の反応の後半部分（反応④～⑥）について、反応前後のエネルギー変化を図示すると、以下の<図7> のようになる。



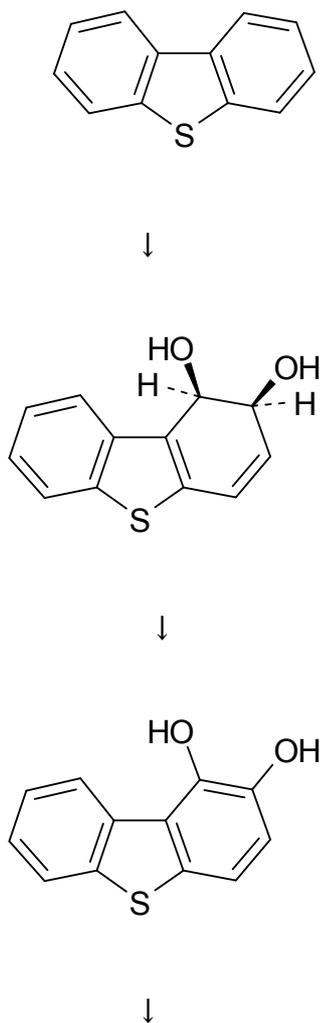
<図7> 反応前後のエネルギー変化（CASE-11 の反応④～⑥）

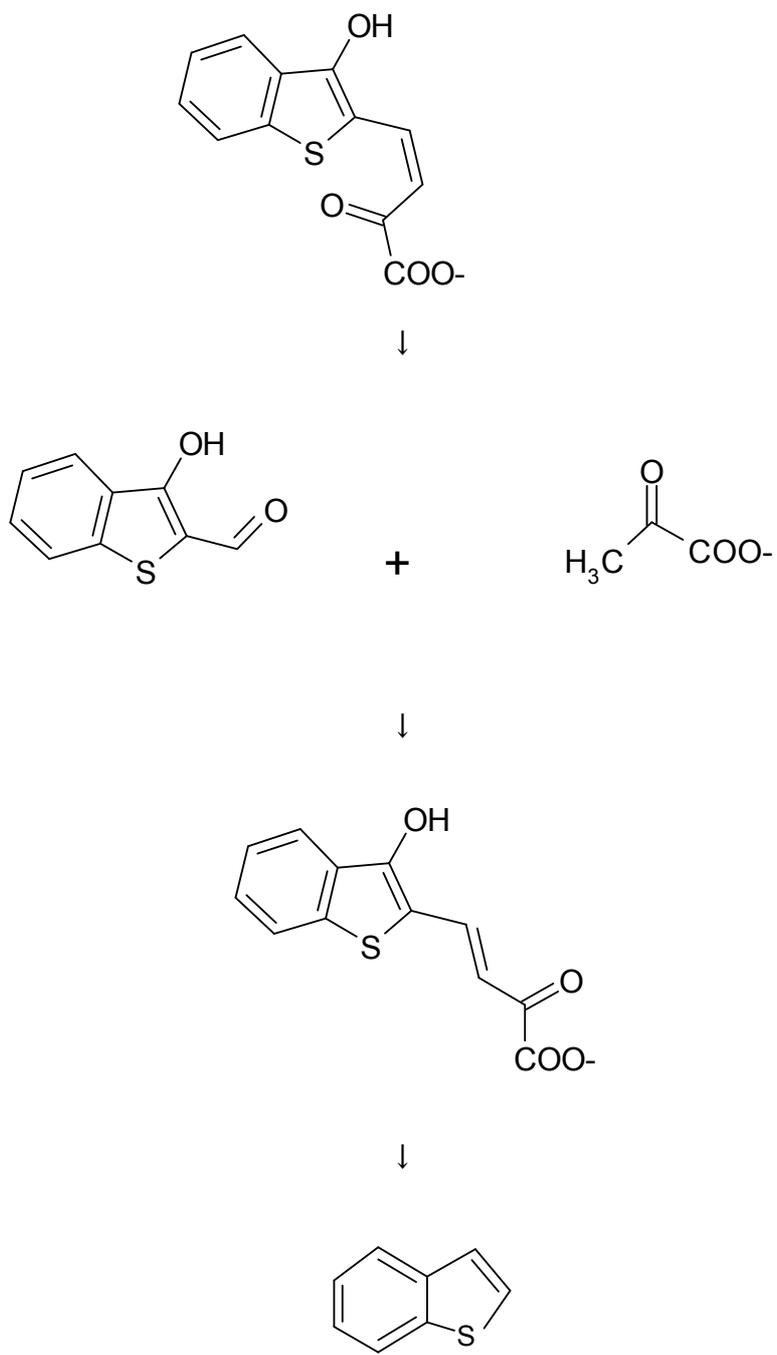
上の<図7>に示された結果からわかるように、仮定した CASE-11（6員環を攻撃する場合）の後半部分の反応（反応④～⑥）では、OH ラジカルの攻撃によって、反応が進んでいるということは、あり得る。

3-2. Dibenzothiophene (DBT) の反応

DBT に関しても、反応経路を仮定し、3-1. の BT の場合と同様の方法で、エネルギー計算を行うことにより、OH ラジカルに関わる反応について検討した。

<図 8> 仮定した反応経路



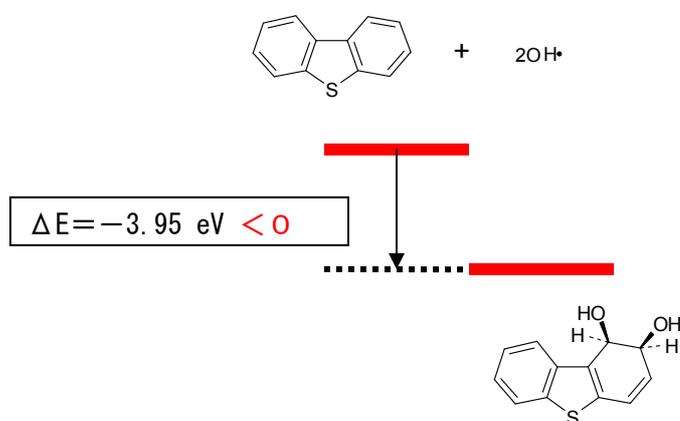
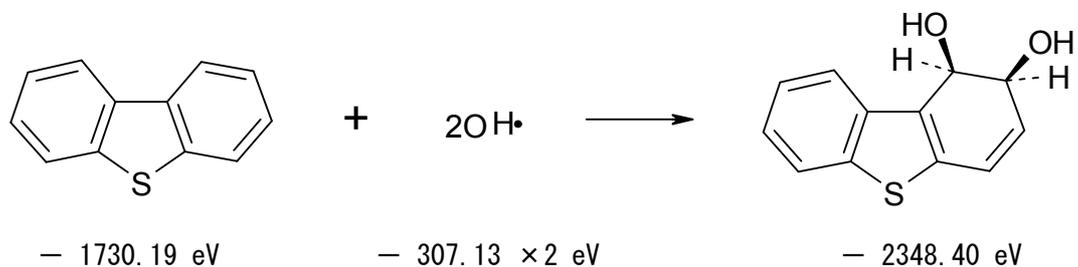


Benzothiophene (BT)

(これより先は、3-1. のBTの場合と同様である。)

<各反応段階における全エネルギーの値>

[反応 ①]

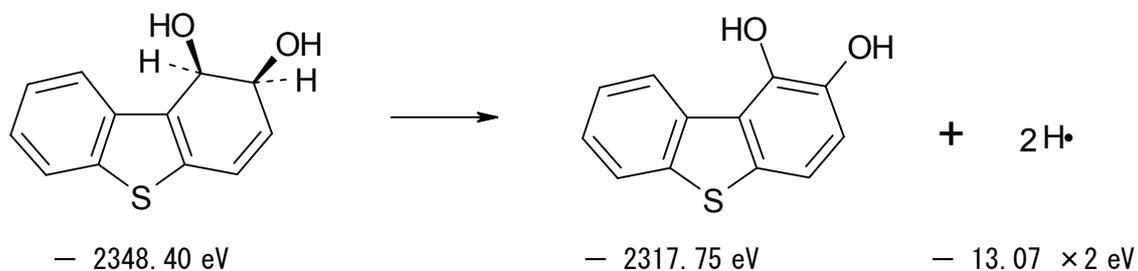


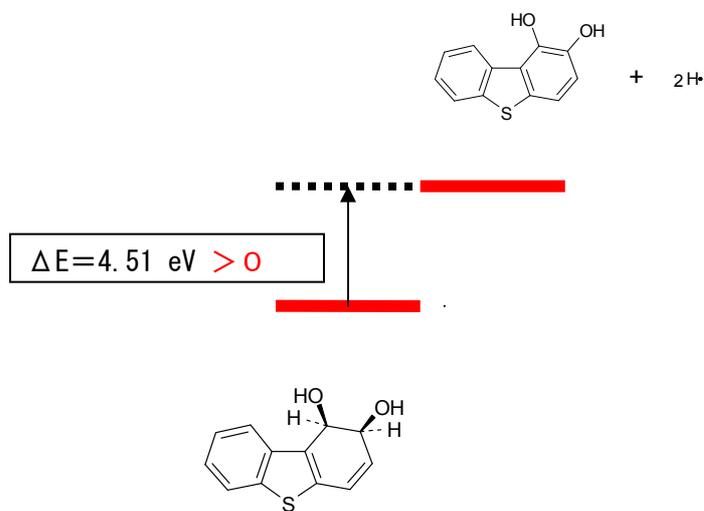
$$\Delta E = (- 2348.40) - (-1730.19 - 307.13 \times 2)$$

$$= - 3.95 \text{ eV } (< 0)$$

→ この反応は、起こり得る

[反応 ②]



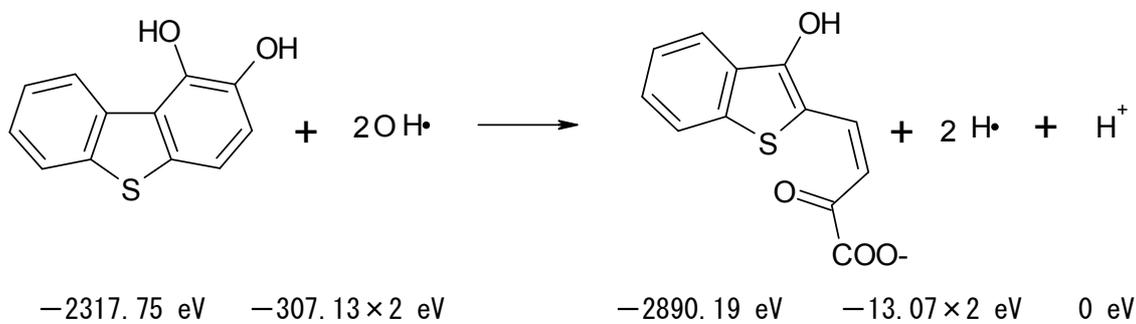


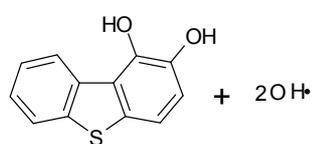
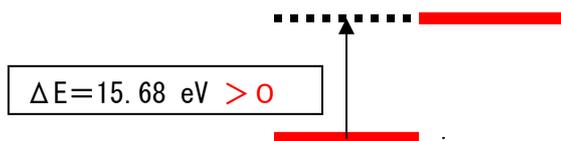
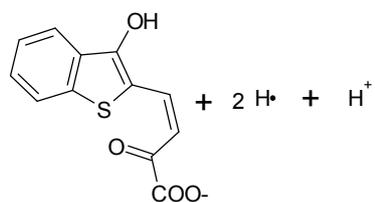
$$\Delta E = (- 2317.75 - 13.07 \times 2) - (- 2348.40)$$

$$= 4.51 \text{ eV} (> 0)$$

→ この反応は起こらない

[反応 ③]



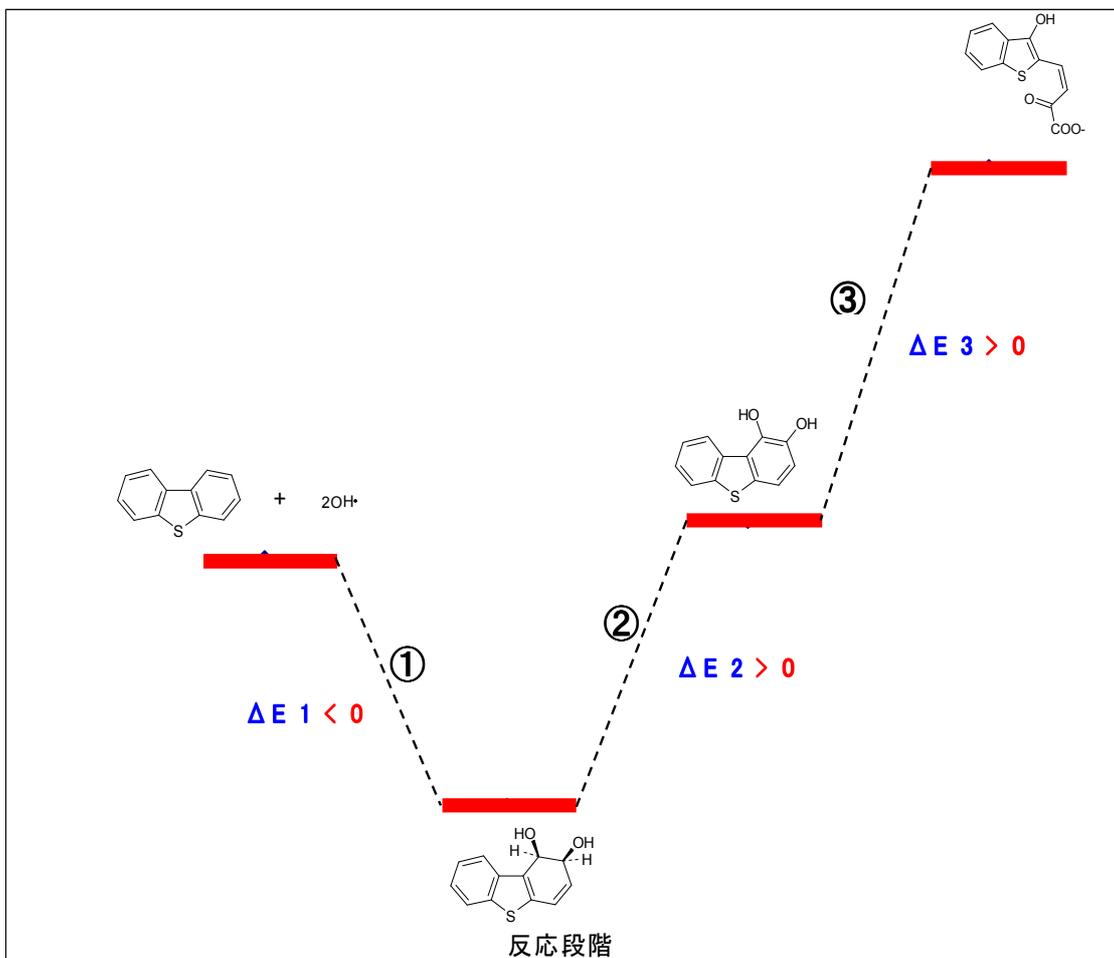


$$\Delta E = (- 2890.19 - 13.07 \times 2 + 0) - (- 2317.75 - 307.13 \times 2)$$

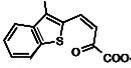
$$= 15.68 \text{ eV} (> 0)$$

→ この反応は起こらない

ここまでの計算結果を図示してみると、以下の<図9>のようになる。

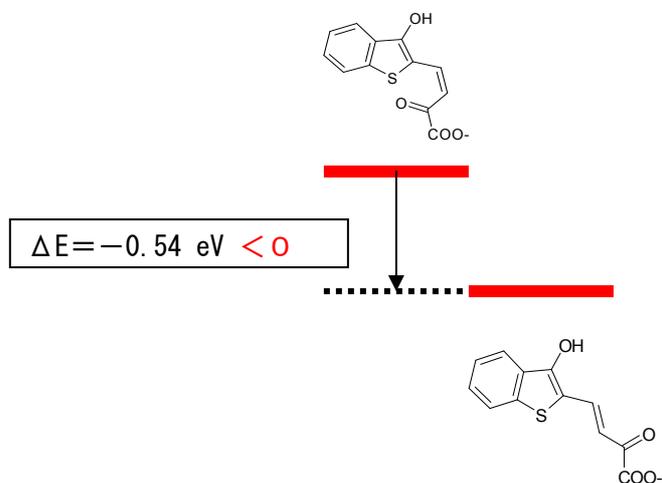
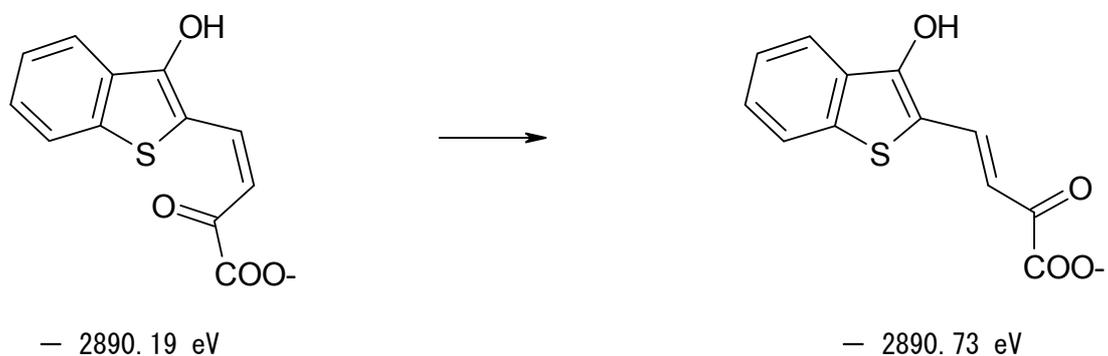


<図9> 反応前後のエネルギー変化 (DBTの反応①~③)

この<図9>にまとめられた結果を見ると、OH ラジカルの攻撃のみで反応が進み得るのは、はじめの反応①だけであると言える。DBT から、反応③の後に生成されると予測された分子  が、実際に生成されるためには、仮定した反応経路以外の経路を考えねばならない。

しかし、BTの反応の検討の際にも行ったように、この分子が他の何らかの過程を経て生成されたと仮定して、残りの反応についても、以下で同様に調べていくことにする。

[反応 ④]

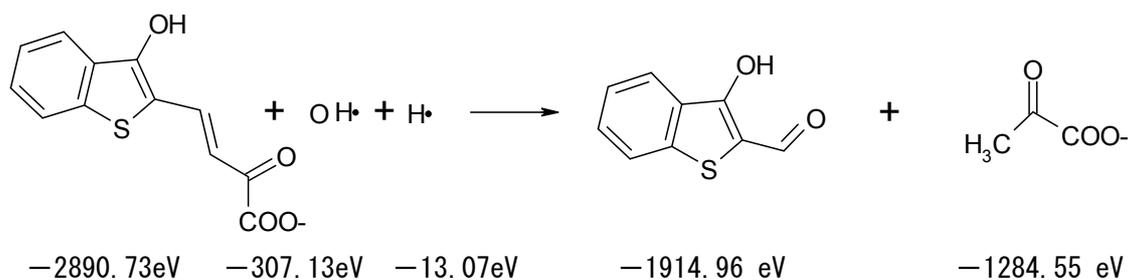


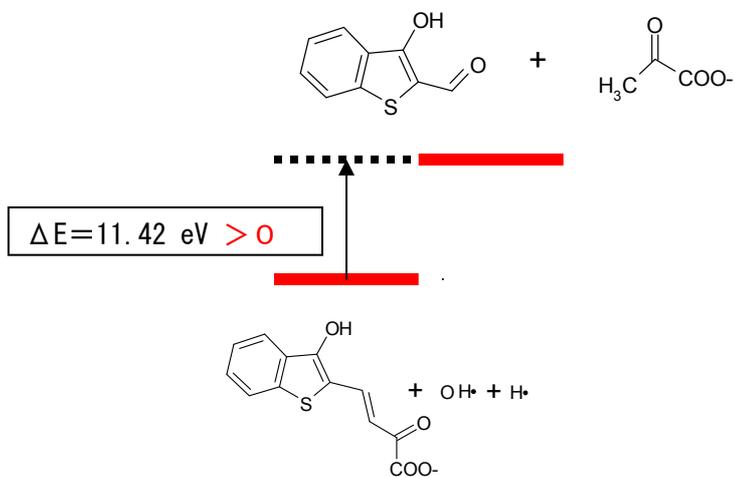
$$\Delta E = (-2890.73) - (- 2890.19)$$

$$= - 0.54 \text{ eV} (< 0)$$

→ この反応は、起こり得る

[反応 ⑤]



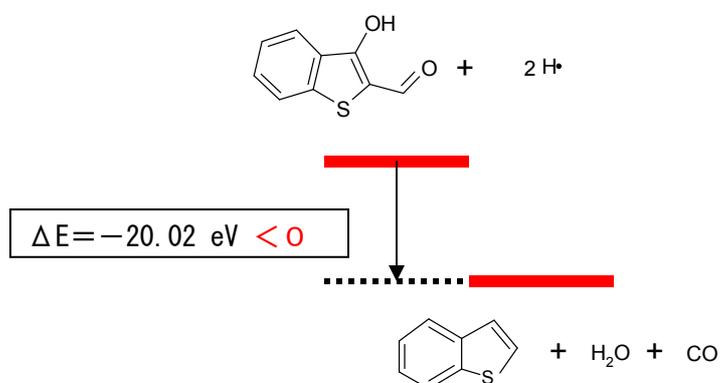


$$\Delta E = (- 1914.96 - 1284.55) - (- 2890.73 - 307.13 - 13.07)$$

$$= 11.42 \text{ eV } (> 0)$$

→ この反応は起こらない

[反応 ⑥]

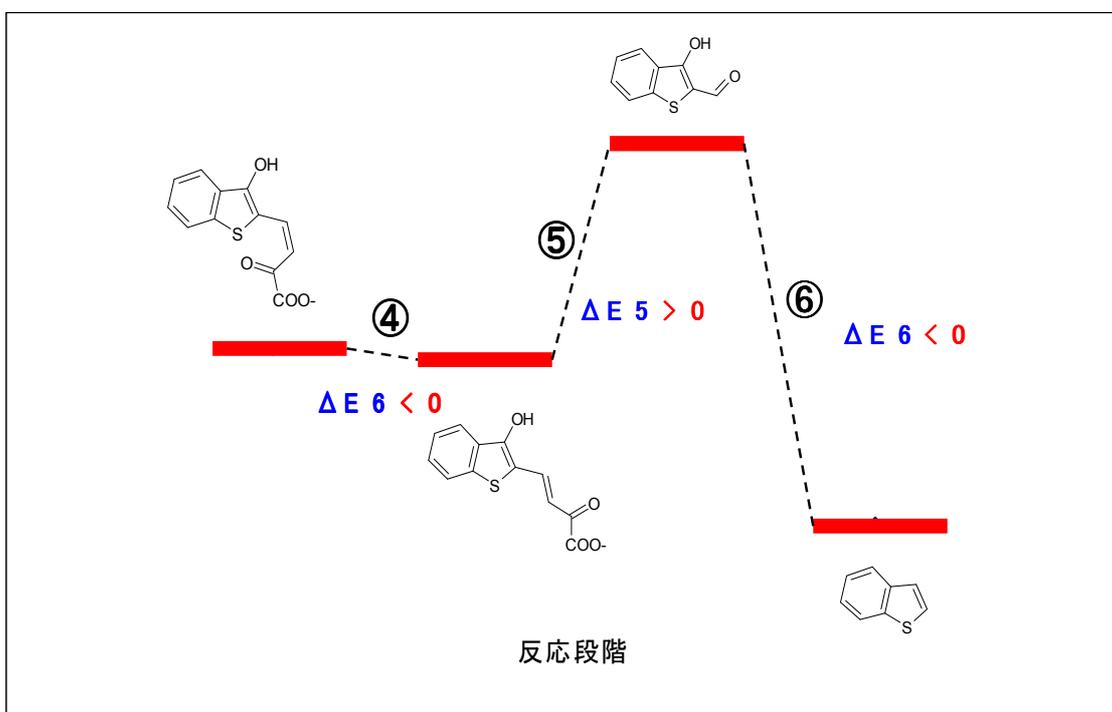


$$\Delta E = (-1225.51 - 324.19 - 411.42) - (-1914.96 - 13.07 \times 2)$$

$$= -20.02 \text{ eV } (< 0)$$

→ この反応は、起こり得る

以上の DBT の後半部分の反応 (④~⑥) の結果を図示すると、以下の<図 10> のようになる。



<図 10> 反応前後のエネルギー変化 (DBT の反応④~⑥)

上の<図 10>の結果を見てわかるように、DBT から BT が生成される後半の反応(反応④~⑥)に関しても、OH ラジカルが直接関与しない反応④のみは起こり得るが、その後の反応が、OH ラジカルの攻撃によって進む可能性は非常に小さい、と言える。

4. まとめ

以上のエネルギー計算の結果から考えて、BT および DBT からの脱硫過程において、OH ラジカルの攻撃のみで反応が進むと考えることは非常に困難であると言える。ただ、仮定した経路の中にところどころ、OH ラジカルの攻撃によって反応後のエネルギーが反応前に比べて減少している場合 ($\Delta E < 0$) があるので、一連の脱硫過程の中で、そのような反応が関与している可能性はあり得る。